

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-17095  
(P2000-17095A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/06	C E V	C 0 8 J 9/06	C E V 4 F 0 7 4
// C 0 8 L 27/06 33/10		C 0 8 L 27/06 33/10	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-187734	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年7月2日 (1998.7.2)	(72) 発明者	金子 和義 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	松村 秀司 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形物

(57) 【要約】

【課題】 発泡塩化ビニル樹脂組成物の化学発泡剤における成形物内部のセル構造の異常、発泡成形物の不均一性などを解決し、得られる成形物の発泡倍率のが良好で、しかも耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびその成形物を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、化学発泡剤0.05～3重量部、重量平均分子量80万～500万のメタクリル酸エステル系樹脂2～30重量部および酸化チタン0.5～30重量部から成る発泡倍率が良好で、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびこれら組成物を溶融成形して成る成形物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、化学発泡剤0.05～3重量部、重量平均分子量80万～500万のメタクリル酸エステル系樹脂2～30重量部および酸化チタン0.5～30重量部から成る発泡倍率が良好で、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物を溶融成形して成る塩化ビニル系樹脂成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発泡倍率の良好な塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形物に関し、詳しくは、塩化ビニル系樹脂に対して、化学発泡剤、メタクリル酸エステル系樹脂および酸化チタンを含むことにより、発泡倍率が顕著に増加し、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物および成形物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニル系樹脂の発泡成形物を得る方法としては、主に、塩化ビニル系樹脂に対して化学発泡剤を添加することにより得られており、発泡倍率を変える場合には、化学発泡剤の添加量および押出成形時の温度条件等を変更することにより得られていた。特に、高発泡成形物を得る場合は、化学発泡剤の増量あるいは押出成形時のシリンダー、アダプター、ダイス等の設定温度を高くする必要があった。しかし、化学発泡剤の増量においては、ある程度の添加量以上では、成形物内部のセル構造に異常が起こり、発泡成形物の均一性に欠け、安定した成形物を得ることが難しくなる。また、押出成形時の温度条件を高くすると、成形物の発泡倍率は向上するが、発泡成形品の色も変化して、調色において問題が発生し、さらに、塩化ビニル系樹脂自体の熱安定性に影響をおよぼし、塩化ビニル系樹脂の熱劣化を招くという問題も発生する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来の方法での問題点を解決し、化学発泡剤による発泡倍率の制御に加えて、従来より耐候性の改良剤として用いられている酸化チタンを加えた発泡倍率の促進の相乗効果により、耐候性を低下させることなく、発泡倍率を安定に効果的に促進させ、しかもメタクリル酸エステル系樹脂により成形品のセル構造を均一にできる発泡倍率が良好で、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびその成形物を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題点を解決するため鋭意研究を行った結果、化学発泡剤による発泡塩化ビニル系樹脂に、耐候性の改良に用いている酸化チタンを添加することで耐候性を低下させることなく、発泡倍率への相乗効果をも生むことがわかり、

本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、化学発泡剤0.05～3重量部、重量平均分子量80万～500万のメタクリル酸エステル系樹脂2～30重量部および酸化チタン0.5～30重量部から成る発泡倍率が良好で、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物である。さらに本発明は、前記の塩化ビニル系樹脂組成物を溶融成形して成る塩化ビニル系樹脂成形物である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニル単独重合体、塩化ビニルと他の単量体との共重合体、塩化ビニルと他の重合体とのグラフト共重合体、あるいは上記単独重合体、共重合体およびグラフト共重合体の塩素化物、架橋塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

【0007】これらの塩化ビニル系樹脂の重合度は、通常400～4000程度であり、好ましくは500～3000、さらに好ましくは700～2000である。これら塩化ビニル系樹脂のうちで架橋塩化ビニル系樹脂の場合、架橋度は10%以上であり、大半は30%前後のものである。これらの塩化ビニル系樹脂の重合度が400未満であると成形物とした時の機械的強度が不足し、4000を超えると成形加工性が低下する。

【0008】塩化ビニル単独重合体の場合、その製造方法は従来公知の重合方法で行われ、例えば懸濁重合などが挙げられる。これらは、市場で容易に入手可能であり、例えば、大洋塩ビ(株)社製のTH-500、TH-600、TH-700、TH-800、TH-1000、TH-1300、TH-1400、TH-1700、TH-2000等を用いることができ、重合度はそれぞれ500、600、700、800、1000、1300、1400、1700、2000である。

【0009】塩化ビニル共重合体として、例えば、エチレン-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体が挙げられ、その製造方法は従来公知の、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等が挙げられる。これらエチレン-塩化ビニル共重合体としては、市場で容易に入手可能であり、例えば、大洋塩ビ(株)社製のTE-650、TE-800、TE-1050、TE-1300、TE-1700等を用いることができ、重合度はそれぞれ650、780、1050、1300、1700である。また、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体としても、例えば、大洋塩ビ(株)社製のTV-800があり、重合度は780であり、これらにおいても、市場で容易に入手できる。

【0010】次に、塩化ビニルをグラフト共重合させて成る塩化ビニル系グラフト共重合体とは、アルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートと多官能性単量体との共重合体(以下、アクリル系共重合体と

記す。)に塩化ビニルをグラフト共重合させてなり、詳しくは、アクリル系共重合体1~30重量部に塩化ビニル99~70重量部をグラフト共重合させたものである。

【0011】ここでアクリル系共重合体におけるアルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートとしては、その単独での二次転移点が-10℃以下であることが耐衝撃性の改良の点から有利であり、具体例としては、例えば、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等があげられる。この場合アルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートの使用量は、アクリル系共重合体中99~70重量%が好適である。その量が99重量%を越えた場合曲げ弾性率が低下し、70重量%未満では耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0012】また、多官能性単量体とは、アルキルアクリレートおよび/またはアルキルメタクリレートと共重合可能であり、共重合体中あるいはグラフト共重合体中で架橋等に関与するモノマー類であって、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールのアクリレートもしくはメタクリレート類、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート等のポリアリル化合物類、ジビニルベンゼン、ブタジエン等が挙げられる。なお多官能性単量体の使用量は、アクリル系共重合体中1~30重量%が好適であり、1重量%未満では曲げ弾性率が低下し、また30重量%を越えると耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0013】これらアクリル系共重合体を得る方法としては、乳化重合、溶液重合、塊状重合等のいずれの重合方法でも行うことができ、また乳化剤、分散剤、触媒等も一般に公知のものを用いて重合体を得ることができる。

【0014】こうして得られたアクリル系共重合体をグラフト共重合の幹ポリマーとして塩化ビニルをグラフト共重合して塩化ビニル系グラフト共重合体を得ることができる。ここでグラフト共重合方法としては乳化重合、懸濁重合、溶液重合、無溶媒重合等いずれの重合方法でも行うことができる。

【0015】また、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して塩化ビニルをグラフト共重合させて成る塩化ビニル系グラフト共重合体の場合、上述のアクリル系共重合体に塩化ビニルをグラフト共重合させたものと同様な方法により、エチレン-酢酸ビニル共重合体をグラフト共重合の幹ポリマーとして塩化ビニルをグラフト共重合して塩化ビニル系グラフト共重合体を得るものである。ここでグラフト共重合方法としては乳化重合、懸濁重合、溶液重合、無溶媒重合等の重合方法が挙げられる。このエチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルグラフト共重合体では、エチレン-酢酸ビニルによるゴム弾性が付与しているため、低温での脆性、耐衝撃性および耐候性は極めて優れている。

【0016】これらの塩化ビニル系グラフト共重合体は、市場で容易に入手可能であり、アクリル-塩化ビニルグラフト共重合体としては、例えば、大洋塩ビ(株)社製のTA-I200、TA-I100、TA-E200、TA-E230等を用いることができ、重合度はそれぞれ500、700、1000、1300である。また、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルグラフト共重合体としては、例えば、大洋塩ビ(株)社製のTG-110、TG-120、TG-130等を用いることができる。これらの塩化ビニル系グラフト共重合体を単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】塩化ビニル系樹脂の塩素化物として、例えば、塩素化ポリ塩化ビニルがあり、これらは市場で容易に入手可能であり、例えば、鐘淵化学工業(株)社製のH-305、H-526、H-727、H-829等を用いることができ、重合度はそれぞれ500、600、700、900であり、塩素含有量は63%、65%、67%、68%である。

【0018】架橋塩化ビニル系樹脂としては、市場で容易に入手可能であり、例えば、チッソ(株)社製のSD7E、SD10E、SD13E、SD7X、SD10Xや信越化学工業(株)社製のGR800T、GR1300T、GR2500T等を用いることができ、それらの重合度は各々、700、1000、1300、750、1000であり、800、1300、2500である。

【0019】この様に、塩化ビニル系樹脂としては、上述の塩化ビニル単独重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル系グラフト共重合体、塩素化塩化ビニル系樹脂、架橋塩化ビニル系樹脂等が挙げられ、それぞれを単独で、あるいはこれらのうち2種類以上を一般的な公知の方法で混合して用いることができる。

【0020】本発明において、化学発泡剤とは、化学発泡剤自体の分解温度に加熱することにより、窒素ガスや炭酸ガス等の気体を発生させて、成形物内部に発泡セルを形成させ、成形物を発泡させ、結果的に成形物の比重を低減させることを目的として用いている。この化学発

泡剤は、大きく有機系と無機系に分類できる。有機系では、熱分解型として、アゾ化合物、ニトロ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド化合物、アジド化合物、トリアゾール化合物等が挙げられる。さらに、反応型としては、イソシアネート化合物等がある。無機系では、熱分解型として、重炭酸塩、炭酸塩、亜硝酸塩、水素化物等が挙げられ、反応型としては、重碳酸ナトリウムと酸、過酸化水素とイースト菌、亜鉛粉末と酸等が挙げられる。

【0021】これら発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド(ADCA)、N, N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン(DPT)、p, p'-オキシビス-ベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)、ヒドラジンカルボンアミド(HDCA)、バリウムアゾジカルボキシレート(Ba/AC)、炭酸水素ナトリウム(重曹: NaHCO<sub>3</sub>)等が挙げられる。これらは、単独あるいは、これらのうち2種類以上を公知の方法で混合して用いることができる。これらの発泡剤は、例えば、永和化成工業(株)社製のセルボンSCP(NaHCO<sub>3</sub>)、DS-25(ADCA+OBSH)、セルマイクC1(ADCA)等が挙げられる。これら発泡剤の合計添加重量部数は、該塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.05~3重量部であり、好ましくは0.1~2重量部であり、さらに好ましくは0.2~1.5重量部である。0.05重量部未満では比重軽減効果がなく、発泡倍率の向上はあまり期待できない。3重量部を越えると高発泡状態となり、成形品の強度が十分に保てず、極限られた成形品しか得られないことになり、成形加工性に問題が出てくる。本発明で用いられるメタクリル酸エステル系樹脂とは、塩化ビニル系樹脂と相容性の高いもので、一般的に加工助剤と呼ばれるものであり、メタクリル酸メチル単独重合体、メタクリル酸エチル単独重合体、メタクリル酸ブチル単独重合体、これらの共重合体、さらに、これらと共重合可能である単量体、即ち、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル等の1種または2種以上との共重合体が挙げられる。このメタクリル酸エステル系樹脂が上述にあるように共重合体の場合は、メタクリル酸メチルが50重量%以上、好ましくは80重量%以上含有することが望ましい。

【0022】この加工助剤としてのメタクリル酸エステル系樹脂は、主に塩化ビニル系樹脂粒子間の摩擦力を増加させ、塩化ビニル系樹脂とのからまりにより溶融粘度特性を改良し、成形加工を促進させる効果がある。この効果は、発泡成形において、成形品内部のセル構造を均一にし、成形品の強度を十分に保ち、成形品の均一構造を造る上で重要役割をもっている。メタクリル酸エステル系樹脂は、特公平5-38014号公報に開示され

ている粒子内部がメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルの共重合体で、その外側をメタクリル酸メチル単独の重合体またはメタクリル酸メチル主体の共重合体で被覆した二段構造の樹脂のような樹脂粒子であっても構わない。

【0023】また、発泡成形の場合には、このメタクリル酸エステル系樹脂の重量平均分子量が大きく影響し、その値は80万以上を必要とする。本発明においては、該塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、重量平均分子量が80万~500万のメタクリル酸エステル系樹脂の添加重量部数は2~30重量部であり、好ましくは4~20重量部であり、さらに好ましくは6~15重量部である。このメタクリル酸エステル系樹脂の重量平均分子量が80万未満では、発泡成形品の強度保持能力が不足し、発泡成形品の構造が不均一となる。500万を越えると成形時の溶融粘度が高くなり成形性に問題が出てくる。また、添加部数が2重量部未満では、発泡成形品の強度保持能力が低下し、発泡成形品の構造が不均一となり、30重量部を越えると、成形時の溶融粘度が高くなり成形性が低下する。

【0024】このメタクリル酸エステル系樹脂は、一般的に加工助剤として市販されており、例えば、三菱レイヨン(株)社製のP-530A、P-531A、P-551A、鐘淵化学工業(株)社製のPA-40、PA-20等が挙げられる。

【0025】本発明で用いられる酸化チタンとは、一般的に白色無機顔料として多くの樹脂系に対して添加されている。本発明においては、耐候性、耐光性、耐熱性、高い着色力、機械的および電気的特性等を付与させる効果に加えて、押出成形時の発泡倍率の促進効果を付与させるために用いられている。この発泡倍率促進効果は、前述の化学発泡剤との併用を必要とすることにより、押出成形時の条件の緩和(低い温度条件での押出成形)、化学発泡剤の添加量の減量に対して、効果的に作用する。言い換えれば、この酸化チタンは、化学発泡剤の助剤的な役割を果たしている。

【0026】この酸化チタンには、アナース形とルチル形の結晶形とに分けられ、アナース形は高温でルチル形に転移する。ルチル形の基本的性質は、比重が4.2、屈折率が2.71、誘電率が114、融点が1858℃で、高い隠蔽力があり、紫外線吸収能力も大きい。酸化チタンの例としては、硫酸法ルチルの小粒径アルミニウム処理、塩素法ルチルの小粒径アルミニウム処理、硫酸法ルチルの中粒径アルミニウム処理、硫酸法ルチルの中粒径アルミニウム-シリコン-亜鉛処理、硫酸法ルチルの中粒径アルミニウム-亜鉛処理、塩素法ルチルの中粒径アルミニウム-シリコン処理、塩素法ルチルの大粒径アルミニウム-シリコン処理のもの等が挙げられる。

【0027】これらの酸化チタンは、硫酸法酸化チタンでは、例えば、石原産業(株)社製のR-670(小粒

径、アルミニウム処理、酸化チタン含有量93%、平均粒径0.21 $\mu$ m)、R-820(中粒径、アルミニウム-シリコン-亜鉛処理、酸化チタン含有量93%、平均粒径0.26 $\mu$ m)、R-850(中粒径、アルミニウム-シリコン処理、酸化チタン含有量90%、平均粒径0.24 $\mu$ m)、R-580(大粒径、アルミニウム処理、酸化チタン含有量94%、平均粒径0.28 $\mu$ m)等が挙げられる。また、塩素法酸化チタンでは、例えば、石原産業(株)社製の、CR-67(小粒径、アルミニウム処理、酸化チタン含有量92%、平均粒径0.22 $\mu$ m)、CR-90(中粒径、アルミニウム-シリコン処理、酸化チタン含有量90%、平均粒径0.25 $\mu$ m)、CR-95(大粒径、アルミニウム-シリコン処理、酸化チタン含有量90%、平均粒径0.28 $\mu$ m)等が挙げられる。これら酸化チタンの添加重量部数は、該塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.5~30重量部であり、好ましくは1~20重量部であり、さらに好ましくは3~15重量部である。0.5重量部未満では発泡倍率の向上効果が期待できない。30重量部を越えると発泡倍率の促進効果が大きくなり、発泡倍率の制御が難しくなる。さらに、酸化チタンが成形物表面にブリードし、成形物の外観を低下させる恐れがある。

【0028】本発明において、後述の方法により得られる塩化ビニル系樹脂組成物は、その他一般に用いられている安定剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料および充填剤等を用いることができ、これらは、市場で容易に入手可能である。

【0029】ここでいう安定剤としては、例えば、鉛白、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、三塩基性マレイン酸鉛、ステアリン酸鉛等の鉛系安定剤、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム等の金属石鹸、バリウム/亜鉛、カルシウム/亜鉛等の金属塩がある。

【0030】また、有機錫系安定剤としては、メチル基、ブチル基あるいはオクチル基等のアルキル基を有し、置換基の種類によりカルボキシレート系、マレート系あるいはメルカプト系に大別される。これらは、例えば、ジメチル錫ビス-2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫メルカプト、メチル錫メルカプト、ジオクチル錫ビス-2-エチルヘキシルチオグリコレート等が挙げられる。

【0031】さらに、無毒安定剤として熱安定性、透明性、電気特性等が優れているハイドロタルサイト化合物も用いることができる。

【0032】滑剤としては、流動パラフィン、パラフィンワックス、合成ポリエチレンワックス等の炭化水素系、ステアリン酸、ペヘニン酸、12-ヒドロキシステ

アリン酸等の脂肪酸系、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸系、グリセリンモノステアレート、ジステアリルフタレート、グリセリンモノオレート、ブチルステアレート、ステアリン酸モノグリセリド、硬化油等のエステル系、ステアリン酸アルコール等の高級アルコール系が挙げられる。これらは各々単独使用、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0033】可塑剤としては、例えば、フタル酸ジ2エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸系、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸ブチル等のエポキシ系、アジピン酸ジ2エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル等の脂肪族二塩基酸エステル系、前記の脂肪族二塩基酸とグリコールの重縮化合物から成るポリエステル系、塩素化パラフィン系、トリクレジルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト等のリン酸エステル系、トリ2エチルヘキシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系を用いることができる。これらは各々単独使用、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0034】酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、イオウ系、リン酸系に大別される。特にフェノール系は良く用いられ、例えば、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス(3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)イソシアネレート等が挙げられる。

【0035】紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0036】顔料としては、例えば、ベンガラ、黄鉛、カーボンブラック、カーボンホワイト、リトボン等が挙げられる。

【0037】充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、含水珪酸、無水珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムアスベスト粉、酸化アンチモン、タルク、三水和アルミニウム、水和硼酸亜鉛、酸化マグネシウム、重曹、硝酸加里、水酸化カルシウム、雲母、合成フッ素雲母等が挙げられ、中でも、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0038】他に、必要に応じて難燃剤、チョーキング防止剤、帯電防止剤等も用いることができる。

【0039】本発明における塩化ビニル系樹脂組成物を得る方法としては、前述の塩化ビニル系樹脂に対し、化学発泡剤、メタクリル酸エステル系樹脂、酸化チタンを、さらに、安定剤、滑剤、充填剤、必要に応じてその他の添加剤を添加し、例えば、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、リボンブレンダー等の攪拌機により攪拌、混合を行い配合粉として、あるいは得られた配合

粉を、例えばコニカル二軸押出機、パラレル二軸押出機、単軸押出機、コニーダー型混練機、ロール混練機等の混練機により造粒したペレットとして得ることができる。これらの塩化ビニル系樹脂組成物である配合粉あるいはペレットを用いて、例えば、コニカル二軸押出機、パラレル二軸押出機、単軸押出機等の押出機により溶融成形加工することにより、発泡倍率が良好で、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂成形物として得ることができる。

#### 【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0041】実施例、表1および表2に示す樹脂組成物を加熱金型および冷却サイジング金型を装備した池貝鉄工(株)社製の口径40mm単軸フルフライト型スクリュウ押出機FS40-25(スクリュウ直径40mm、 $L/D=25$ )にて、シリンダー設定温度140~170℃、アダプター設定温度145~165℃、加熱金型設定温度150~170℃で、幅80mm、厚み4mm、長さ約100mmの平板発泡成形品を成形した。押出成形の際に成形加工性を評価し、成形状態を観察した。

【0042】さらに、得られた平板発泡成形品を用いて、上記の成形加工性および成形状態に加えて、成形品比重、耐候性について評価を行った。

【0043】成形加工性は、成形加工時の押出機のモーター負荷アンペアあるいは樹脂圧力のどちらか一方が高い値を示す場合、さらに樹脂の流れの偏流が大きく、成形品形状が不均一になる場合は、成形加工性が悪いと判断した。

○印：成形加工性が良い、×印：成形加工性が悪い  
成形状態は、押出発泡成形品の表面状態および内部状態(セル構造等)について目視にて観察を行った。成形品の表面の凸凹が大きい場合、成形品の内部セルが不均一である場合は、成形状態が悪いと判断した。

○印：成形状態が良い、×印：成形状態が悪い  
成形品比重は、押出発泡成形品から適当な大きさに切り出した試験片を用いて、ミラージュ貿易(株)社製の電子比重計ED-120Tにより測定を行った。通常、塩化ビニル系樹脂成形品の比重は約1.4であるが、発泡成形物として必要となる目標は、水に浮かぶ程度としていたため、本願の発泡成形品としての比重では、 $1.0 \pm 0.5$ 以下で合格と判断した。

【0044】耐候性は、押出発泡成形品から適当な大きさに切り出した試験片を用いて、スガ試験機(株)社製のサンシャインスーパーロングライフウェザーメーターWEL-SUN-HC-B(サンシャインカーボンアーク使用)により、ブラックパネル温度63℃、120分毎に18分間(内数)のスプレー水を噴射する条件で1000時間促進暴露試験を行い、試験前後の試験片表面

の色差 $\Delta E$ 値を測定した。

【0045】色差 $\Delta E$ 値は、日本電色工業(株)社製のシグマ80Color Measuring Systemにより、促進暴露試験0時間の試験片を基準として、促進暴露試験1000時間後の試験片表面を測定した。 $\Delta E$ 値が5以下で合格と判断した。

#### 【0046】実施例1

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度700の塩化ビニル単独重合体(大洋塩ビ(株)社製、TH-700)100重量部を用い、化学発泡剤としてADCA/OBSHの複合発泡剤(永和化成工業(株)社製、スバルセンDS-25)0.5重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)10重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)5重量部、安定剤としてメチル錫メルカプト(勝田加工(株)社製、TM-181FSJ)1重量部、滑剤としてジステアрилフタレートエステル(ヘンケルジャパン(株)社製、ロキシオールG-60)2重量部、高分子複合エステル0.5重量部、変成ポリエチレン2重量部、充填剤として炭酸カルシウム5重量部を三井三池加工機(株)社製ヘンシェルミキサーFM20B-FD20D/K型にて混合し、得られた混合物を池貝鉄工(株)社製、口径30mm2軸押出機(PCM-30)にて、シリンダーおよびダイス設定温度を120℃~125℃で排出樹脂温度が $130 \pm 2$ ℃以内で溶融押出してペレットとして得た(造粒)。

【0047】この得られた造粒ペレットを用いて、池貝鉄工(株)社製の口径40mm単軸フルフライト型スクリュウ押出機FS40-25(スクリュウ直径40mm、 $L/D=25$ )にて、シリンダー設定温度140~160℃、アダプター設定温度155℃、加熱金型設定温度160℃で、排出樹脂成形物温度が $177 \pm 1$ ℃以内になるようにして、幅80mm、厚み4mm、長さ約100mmの平板発泡成形品を成形した。ここで発泡成形の場合、上記の排出樹脂成形物温度は、発泡成形品の発泡倍率に影響を及ぼすために、押出条件を統一させるために、成形時の排出樹脂温度を一定にした。

【0048】結果として、押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力ともにあがることなく、均一構造を持った発泡成形品が得られ、成形加工性および成形状態は良好であった。成形品比重は0.818、 $\Delta E$ は0.6と低く、発泡倍率、耐候性ともに良好であった。結果を表1に示す。

#### 【0049】実施例2

加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)8重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-82

0) 1重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、成形を行い、各項目について評価した。結果を表1に示す。

#### 【0050】実施例3

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度1000の塩化ビニル系グラフト共重合体(大洋塩ビ(株)社製、TAE 200)100重量部、化学発泡剤として炭酸水素ナトリウム(永和化成工業(株)社製、セルボンSCP)2重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)20重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)10重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、成形を行い、各項目について評価した。結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例4

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度780のエチレン-塩化ビニル共重合体(大洋塩ビ(株)社製、TE-8

00)100重量部を用いた他は実施例2と同様の方法により造粒、成形を行い、各項目について評価した。結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例5

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度1000の架橋塩化ビニル系樹脂(チッソ(株)社製、SD10E)100重量部、化学発泡剤としてADCA/OBSHの複合発泡剤(永和化成工業(株)社製、スパルセンDS-25)1重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)4重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)1重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、成形を行い、各項目について評価した。結果を表1に示す。

#### 【0053】

#### 【表1】

	番号	実施例				
		1	2	3	4	5
塩化ビニル単重合体(重合度700)		100	100			
塩化ビニル系グラフト共重合体(重合度1000)				100		
エチレン-塩化ビニル共重合体(重合度780)					100	
架橋塩化ビニル系樹脂(重合度1000)						100
化学発泡剤(ADCA/OBSH)		0.5	0.5		0.5	1
化学発泡剤(炭酸水素ナトリウム)				2		
メタクリル酸エステル系樹脂(分子量310万)		10	8	20	8	4
酸化チタン		5	1	10	1	1
成形加工性		○	○	○	○	○
成形状態		○	○	○	○	○
成形品比重		0.818	1.041	0.792	0.998	0.852
耐熱性(1000時間後の色差ΔE値)		0.8	0.5	1.0	0.5	0.5

#### 比較例1

酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)を用いない他は実施例2と同様の方法により造粒、成形を行い、各項目について評価した。押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力ともにあがることなく、均一構造を持った発泡成形品が得られ、成形加工性および成形状態は良好であったが、成形品比重は1.197、ΔEは8.4となり、ともに実施例2と比べて高く、酸化チタンが無添加であるために、酸化チタンの添加効果が現れなかったと思われる。結果を表2に示す。

#### 【0054】比較例2

化学発泡剤としてADCA/OBSHの複合発泡剤(永和化成工業(株)社製、スパルセンDS-25)0.01重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)2重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により

造粒、成形を行い、各項目について評価した。押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力ともにあがることなく、成形加工性は良好であったが、成形品比重は1.268と高く、発泡成形品が得られなかった。結果を表2に示す。

#### 【0055】比較例3

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度1000の塩化ビニル系グラフト共重合体(大洋塩ビ(株)社製、TAE 200)50重量部と平均重合度1000の架橋塩化ビニル系樹脂(チッソ(株)社製、SD10E)50重量部、化学発泡剤として炭酸水素ナトリウム(永和化成工業(株)社製、セルボンSCP)5重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)8重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)1重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、

成形を行い、各項目について評価した。押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力が変動して、均一構造を持った発泡成形品が得られなかった。結果を表2に示す。

#### 【0056】比較例4

塩化ビニル系樹脂として、平均重合度1000の塩化ビニル系グラフト共重合体(大洋塩ビ(株)社製、TAE 200)100重量部、加工助剤として重量平均分子量が310万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-530A)40重量部、酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)1重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒を行ったが、押出溶解時の押出機モーター負荷および樹脂圧力が顕著に増加して、ペレットが得られなかった。そこで、三井三池加工機(株)社製ヘンシェルミキサーFM20B-FD20D/K型にて混合し、得られた混合物を直接、池貝鉄工(株)社製の口径40mm単軸フルフライト型スクリー押出機FS40-25(スクリー直径40mm、L/D=25)にて、押出成形を行った他は実施例1と同様の方法により進めたが、押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力が顕著に増加して、押出機能力の限界付近になったため、停止させた。結果として、均

一構造を持った発泡成形品が得られなかった。結果を表2に示す。

#### 【0057】比較例5

酸化チタン(大日精化工業(株)社製、R-820)40重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、成形、各項目について評価を行った。成形品比重は0.780と低く発泡倍率は顕著に増加したが、押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力が変動して、押出成形品の形状が不均一になり、また、表面には酸化チタンのブリーディング現象が現れた。結果を表2に示す。

#### 【0058】比較例6

加工助剤として重量平均分子量が28万のポリメチルメタクリレートが主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂(三菱レイヨン(株)社製、P-570A)10重量部を用いた他は実施例1と同様の方法により造粒、成形を行った。押出成形加工時の押出機モーター負荷および樹脂圧力は低く安定していたが、押出機から排出された樹脂が均一にまとまらず、均一構造を持った発泡成形品が得られなかった。結果を表2に示す。

#### 【0059】

#### 【表2】

	番号	比較例					
		1	2	3	4	5	6
塩化ビニル単重合体(重合度700)		100	100			100	100
塩化ビニル系グラフト共重合体(重合度1000)				50	100		
架橋塩化ビニル系樹脂(重合度1000)				50			
化学発泡剤(ADCA/ORSID)		0.5	0.01		0.5	0.5	0.5
化学発泡剤(炭酸水素ナトリウム)				5			
メタクリル酸エステル系樹脂(分子量310万)		8	2	8	40	10	
メタクリル酸エステル系樹脂(分子量28万)							10
酸化チタン		0	5	1	1	40	5
成形加工性		○	○	×	×	×	○
成形状態		○	○	×	×	×	×
成形品比重		1.197	1.288	—	—	0.780	—
耐熱性(1000時間後の色変化ΔE値)		8.4	0.6	—	—	0.5	—

#### 【0060】

【発明の効果】本発明によれば、押出発泡成形において発泡倍率を安定に効果的に促進させることができ、結果

的に発泡倍率が優れた塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを用いた成形物を提供することができ、産業上、優位である。